



JP 50-83305

High purity propylene oxide sepn. - from hydroperoxide epoxidation residues by selective multi-stage distn.

Patent Assignee: OXIRANE CORP

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
US 3881996	A	19750506				197520	B
DE 2454115	A	19750522				197522	
BE 822375	A	19750520				197523	
NL 7414964	A	19750523				197523	
JP 50083305	A	19750705				197535	
FR 2251561	A	19750718				197536	
GB 1420058	A	19760107				197602	
IT 1021956	B	19780220				197821	
DE 2454115	C	19831103				198345	
NL 180747	B	19861117				198649	

Priority Applications (Number Kind Date): US 73417809 A (19731121)

Abstract:

US 3881996 A

High purity propylene oxide (I) sepn. from catalytic hydroperoxide epoxidation of propylene pds. contg. propylene (II), (I), CH₃CHO, C₂H₅CHO and matls. (III) of b.p. b.p. (I), is improved by (a) removing (II) by distillation, (b) fractionating the (II)-free crude to give a first overhead contg. CH₃CHO and a first bottom contg. (I). C₂H₅CHO and (III), and (c) separately fractionating the first bottoms to give a second overhead contg. (I) free of aldehydes and (III), and a bottoms contg. (III). The (II)-free crude from step (a) also contains water which is removed as bottoms in the second fractionator. The selective sequence is distillation steps gives a greatly superior quality and yield of (I). Specifically, the first fractionator has a bottom temp. of 35-100 degrees C, the second fractionator a bottom temp. of 50-100 (60-90) degrees C.

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1384344



優先権主張 (国名・出願日・出願番号)

- (1) アメリカ合衆国 1973年11月21日特許出願第 4,17,800号
(2)
(3)



特 許 願

昭和 50 年 11 月 12 日

特許庁官殿

1. 発明の名称 酸化プロピレンの回収方法
2. 発明者
住所 (国) アメリカ合衆国 ニュージャージー州, マーサー カウンティ
氏名 プリンストン, ハーレイクドライブ 11 番 0 号
ジョン・フリップ・シニント
3. 特許出願人 アメリカ合衆国 ニュージャージー州, マーサー カウンティ
住所 (国) プリンストン, アレクサンダー・ストリート 120 番
氏名 (名) オキシラン・コーポレーション
代表者 途 見
国 籍 アメリカ合衆国 (ほか 0 名)
4. 代理人
住所 東京都中央区日本橋区 2 丁目 38 番地
氏名 (名) 秋 沢 政 光

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通 (5) 特許請求の範囲 1 通
(2) 図 面 1 通 (6) 願書 1 通
(3) 発 明 書 1 通 (7) 願書 1 通
(4) 優先権主張書 1 通 (8) 願書 1 通

特許庁
49.11.12

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50 - 83305

③ 公開日 昭 50. (1975) 7.5

② 特願昭 49 - 129608

② 出願日 昭 49. (1974) 11.12

審査請求 未請求

(全 5 頁)

庁内整理番号

6761 43

② 日本分類

16 B421

③ Int.Cl²

C07D301/32

C07D303/04

明 細 書

1. 発明の名称

酸化プロピレンの回収方法

2. 特許請求の範囲

(1) プロピレンを有機ヒドロペーオキシドで接触エポキシ化して得られた酸化プロピレン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドその他酸化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有する液相的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロピレンを第一分留部に装入し、アセトアルデヒドを含有する第一分留部を頂留分を留出させ、酸化プロピレン、プロピオンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有する第一分留部を底留分を取出す工程および

(2) 次に第一分留部の底留分を第二分留部に装入し、実質的にアルデヒド類および高沸点物質を含有しない酸化プロピレンよりなる第二分留部を頂留分を留出し、該高沸点物質を含有する第二分留部を底留分を取出す工程よりなる高純度の酸化プロピレン回収法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はプロピレンを有機ヒドロペーオキシドで接触エポキシ化することによつて得られた液相的にプロピレンを含まない粗製酸化プロピレンから高純度状態で酸化プロピレンを回収することに関する。

種々の触媒の存在でオレフィンに有機ヒドロペーオキシドでエポキシ化することは最近広く実施されている。この場合有機ヒドロペーオキシドとしてγ-ブチルヒドロペーオキシドおよびエチルベンゼンヒドロペーオキシドが特に有用なことが知られている。代表的な製造法は米国特許第 3,350,422 号、同第 3,351,635 号、同第 3,353,218 号および同第 3,353,956 号の各明細書に記載され、それぞれの明細書の記載を明細書で参照した。

オレフィンとしてプロピレンを使用するとき、前述の如くにして製造されるエポキシ化生成物一般にかきりの量の反応プロピレン、酸化プロピレンおよび触媒類とともに比較的少量のアセト

ルデヒド、プロピオンアルデヒド、アクリルアルデヒド、アセトン、メタノール、ヘキセンおよび水を含む。このようなエポキシ化生成物を分留した場合その中に含有されている前述の各成分の沸点には次の如くかなりの相違があるにもかかわらず、高純度のすなわち99.9重量%以上の酸化プロピレンを得ることが困難であることがわかつている。

成 分	沸点、℃
プロピレン	-47
アセトアルデヒド	21
酸化プロピレン	33
プロピオンアルデヒド	48.8
アクリルアルデヒド	52.3
水	100
エチルベンゼン	136

分留によつて未反応プロピレンを酸化プロピレンから分離することに困難はなかつたが、一般に約2重量%までの量で存在するアルデヒド類の分離には問題があつた。それは工業的な諸目的に充

して留出することであつた。

アルデヒドを50 ppm程度を含有する酸化プロピレンを回収するとともに、酸化プロピレンのかなりの量、すなわち50%ほどがアセトアルデヒドを含む第二分留塔塔頂留分として損失するので、図1が困難であることがわかつている。

従つて本発明の目的はプロピレンを有機ヒドロパーオキシドで接触エポキシ化することによつて製造し、実質的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロピレン製品から実質的な損失なく高純度の酸化プロピレンを回収する方法を得ることにある。

本発明によれば、分留工程の順序が得られる酸化プロピレンの最終的純度、特にアルデヒド含有量に関して主要な効果があることが判明した。アセトアルデヒドおよび酸化プロピレンより低沸点を有する物質の除去を、酸化プロピレンをプロピレンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高沸点を有する物質から分離する工程に先行させるとをかなり改良された結果が得られる。さらにまた、このように分離の成績が蒸留工程の順序によつて

特開昭50— 83305 (2)

分を酸化プロピレンはプロピオンアルデヒド換算でアルデヒド類の含有量が約100 ppm以下、好ましくは約50 ppm以下でなければならぬからである。この程度のアルデヒド類の分析は一般にヨウ素滴定法で実施される。

目的とする酸化プロピレン製品を得るために従来実施されていたことは反応生成物から実質的に全量の未反応プロピレンを除去して得られる酸化プロピレン約99.9重量%を含有する粗製酸化プロピレンを蒸留塔に投入し、酸化プロピレンおよびアセトアルデヒドを含むすべての低沸点物質を塔頂留分として除去し、次にこの塔頂留分を第二分留塔で分留し、アセトアルデヒドおよび酸化プロピレンより低い沸点を有する物質を塔頂製品として除去し、第二分留塔から抽出した塔底留分をたとえばDイソパラフィンを使用して抽出蒸留に付してヘキセンその他の炭化水素を除去し、プロピオンアルデヒドに換算してアルデヒドを全部で約50~100 ppmを含有する酸化プロピレン製品を抽出蒸留を行なつて分留塔から塔頂製品と

非常に著しくことなるので、酸化プロピレンの損失を最少にして充分高い純度を得るために、蒸留を好ましい順序で行なうことは経済的に非常に重大なことである。

この結果はさわめて異常であつて、分留性能の通常算定できる成績に従っていない。この蒸留の間に正常な物質移動工程を含まない、そのために異常な結果を生じる化学反応が起つていると思われる。

本発明によれば、

(a) プロピレンを有機ヒドロパーオキシドで接触エポキシ化することによつて得られ、酸化プロピレン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有し、実質的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロピレンを第一分留塔に投入し、アセトアルデヒドを含有する第一分留塔塔頂留分を抽出させ、酸化プロピレン、プロピオンアルデヒドおよび酸化プロピレンより高沸点を有する物質を含有する第一分留塔塔底留分を抽出す工程および

(b) 次に第一分留塔塔底留分を第二分留塔に投入し、実質的にアルデヒド類および高沸点物質を含有しない酸化プロピレンよりなる第二分留塔頂留分を引出し、該高沸点物質を含有する第二分留塔塔底留分を取出す工程を逐次実施することによりなる酸化プロピレンの回収法が得られる。

第二分留塔の塔頂留分として回収される酸化プロピレンはプロピオンアルデヒドに換算して一般に約 $1 \sim 10$ ppmのアルデヒド、好ましくは約 $1 \sim 2$ ppmのアルデヒドを含有する。

本発明の実施例のひとつを例示する添付図面を参照して本発明を述べることとする。

前もつて従来の分留操作によつて未反応プロピレンを除去した酸化プロピレン粗製品を管 10 を経て第一分留塔 11 の中間帯に投入する。使用したエボヤン化条件によつて粗製品は次の組成を有する。

成 分	重量%
酸化プロピレン	$72 \sim 79$
アセトアルデヒド	$0.05 \sim 2.0$

させるように操作される。第二分留塔の塔頂留分はプロピオンアルデヒドに換算して全アルデヒドを約 $1 \sim 10$ ppm含有する。酸化プロピレンより高沸点の酸化プロピレン粗製品の組成分は第二分留塔塔底留分として管 16 から取出される。分留塔 14 は絶対圧約 $0.70 \sim 3.10$ kg/cm² ($10 \sim 50$ psia)の圧力および塔底温度約 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは約 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ で操作するのが有利である。特に好ましい操作は塔頂圧力絶対圧約 1.4 kg/cm² (20 psia)であり、塔底温度約 70°C である。分留塔 14 は気液接触理論段数約 $20 \sim 60$ 段を有する。

さらに酸化プロピレンの純度を高くする隨意の処置の例として、管 15 内の第二分留塔の塔頂留分を抽出蒸留塔 16 の中間帯に投入し、たとえば米国特許第 $3,464,777$ 号明細書に記載のような酸化プロピレンの抽出蒸留の従来技術を使用してオクタンのような抽出溶媒を第二分留塔の塔頂留分と向流接触させる。プロピオンアルデヒドに換算して約 20 ppm以下のアルデヒドを含有する

特開昭50— 83305 (3)

プロピオンアルデヒド	$0.01 \sim 0.10$
+ アクリルアルデヒド	
アセトン	$0.01 \sim 0.30$
水	$0.5 \sim 5.0$

分留塔 11 はアセトアルデヒドおよび任意の高沸点物質が第一分留塔塔頂留分として塔頂より管 12 を經由して取出すことができ、また酸化プロピレンを含むほとんど全部の高沸点物が第一分留塔塔底留分として管 13 から取出すことができるような条件で操作される。分留塔 11 は好ましくは絶対圧約 $1.05 \sim 7.03$ kg/cm² ($15 \sim 100$ psia)の圧力および約 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で操作され、分留塔 11 は塔頂圧力絶対圧 3.10 kg/cm² (45 psia)および塔底温度約 70°C で操作するのが特に有利である。一般に分留塔 11 は気液接触理論段数 $20 \sim 50$ 段を有する。

管 13 の第一分留塔塔底留分は第二分留塔 14 の中間帯に投入される。第二分留塔 14 は酸化プロピレンを含有し、アルデヒドを実質的に含有しない第二分留塔頂留分を管 15 を経て塔頂より引出

高純度の酸化プロピレンが塔頂管 15 を經由して抽出蒸留塔 16 から取出される。酸化プロピレン以上の沸点を有する酸化プロピレン粗製品の成分は抽出蒸留塔 16 で抽出され、塔底管 17 から引出される。管 17 中の抽出液はストリッパ 18 の中間帯に投入される。ストリッパ 18 は酸化プロピレンより高い沸点を有する成分が管 19 に返つて塔頂から除去され、抽出溶媒が塔底管 20 を返つて取出され、抽出蒸留塔 16 の上部帯へ循環するように操作される。補給用溶媒は管 21 から管 20 に加えることができる。たとえば抽出蒸留塔は絶対圧約 $1.05 \sim 7.03$ kg/cm² ($15 \sim 100$ psia)で、管 15 からの蒸気容積 1 部あたり溶媒液約 $1 \sim 20$ 部で操作することができる。ストリッパ 18 は絶対圧約 $1.05 \sim 7.03$ kg/cm² ($15 \sim 100$ psia)の圧力で操作することができる。

本発明の方法は次の代表的な実施例を図面を参照してさらに例示される。

実施例 1

次の組成を有する酸化プロピレンの粗製品 10

重量部を管ノロから第一分留塔ノノに投入した。

成 分	重量%
低沸点成分	痕跡
アセトアルデヒド	0.7
プロピオンアルデヒド	0.04
エチルベンゼン	0.6
ヘキセン類	0.03
水	4.3
アセトン	0.2
酸化プロピレン	残り

第一分留塔ノノから管ノノを通つてアセトアルデヒド、酸化プロピレンおよび低沸点成分よりなる塔頂留分のノ重量部が留出し、管ノノから取出される塔底液はノ重量部であつた。第一分留塔はノ段で塔頂圧力絶対圧 2.74 kg/cm^2 (42 psia)、塔底温度 73°C および還流対投入原料比 4 で操作した。

管ノノを通り第二分留塔ノノから取出す塔頂留分はプロピオンアルデヒド換算で全アルデヒド含有量約ノppmの酸化プロピレンノ重量部であ

レンから水を分離し、そのために酸化プロピレンがグリコールに変換することを最低にするという利点があるが、回収された酸化プロピレンはノppm以上のアルデヒド類を含有する。さらにまた粗製品中の酸化プロピレンノ%以上が分留作業中に、主としてアセトアルデヒド留分に混入して損失し、この損失は回収酸化プロピレン中にアルデヒド濃度を大きく増大させないで低下させることが不可能であつた。

第二分留塔の塔底液として回収される酸化プロピレンを分析するとき、ペラアルデヒドは検出されなかつた。

実施例2

実施例ノノに記載した蒸留を第二分留塔ノノの塔底温度をちがえて反復した。塔底温度 73°C で管ノノから回収される酸化プロピレンはプロピオンアルデヒド換算で約ノppmのアルデヒドを含有し、 73°C で約ノppmのアルデヒドを含有し、 104°C で約ノppmのアルデヒドを含有した。

これらの実施例に使用した酸化プロピレン製

特開昭50— 83305(4)

つた。管ノノから取出される塔底液はノ重量部であつた。第二分留塔ノノはノ段よりなり、塔頂圧力絶対圧 1.41 kg/cm^2 (20 psia)、塔底温度 73°C 、還流対投入原料比 7 で操作された。

従つて前述の如く、アルデヒドノppmを含有する高純度の酸化プロピレンが、第一分留塔ノノに投入する原料の量を基準にして酸化プロピレンの損失わずかに約ノ%で得られた。

比較例ノノ

この比較例で蒸留の順序を逆にして、分留塔ノノにおける重質留分除去工程を分留塔ノノにおける軽質留分除去工程より先に実施した。各分留塔は実施例ノノに記載した圧力、温度、還流比および段数と同じものを使用して操作した。

第一分留塔(分留塔ノノ)で塔頂から酸化プロピレンをアセトアルデヒドおよび低沸点留分とともに留出させ、次に第一分留塔の塔頂留分を分留してアセトアルデヒドと低沸点留分を除去し、酸化プロピレンを塔底留分として回収した。

この順序を逆にした回収法は早期に酸化プロピ

品はモリブデンの存在でプロピレンをエチルベンゼンとドロペーオキシドとノノで反応させ、次に生成した反応生成物を分留して実質的に全量の未反応プロピレンを除去することによつて製造された。

当然のことであるが米国特許第3,623,756号、同第3,350,422号、同第3,351,635号および同第3,433,218号の各明細書に記載されたペーオキシド、触媒、反応パラメーターおよび製法を使用して実質的にプロピレンを含有しないプロピレンを得ることができ、これらのものを294本明細書で参考とした。

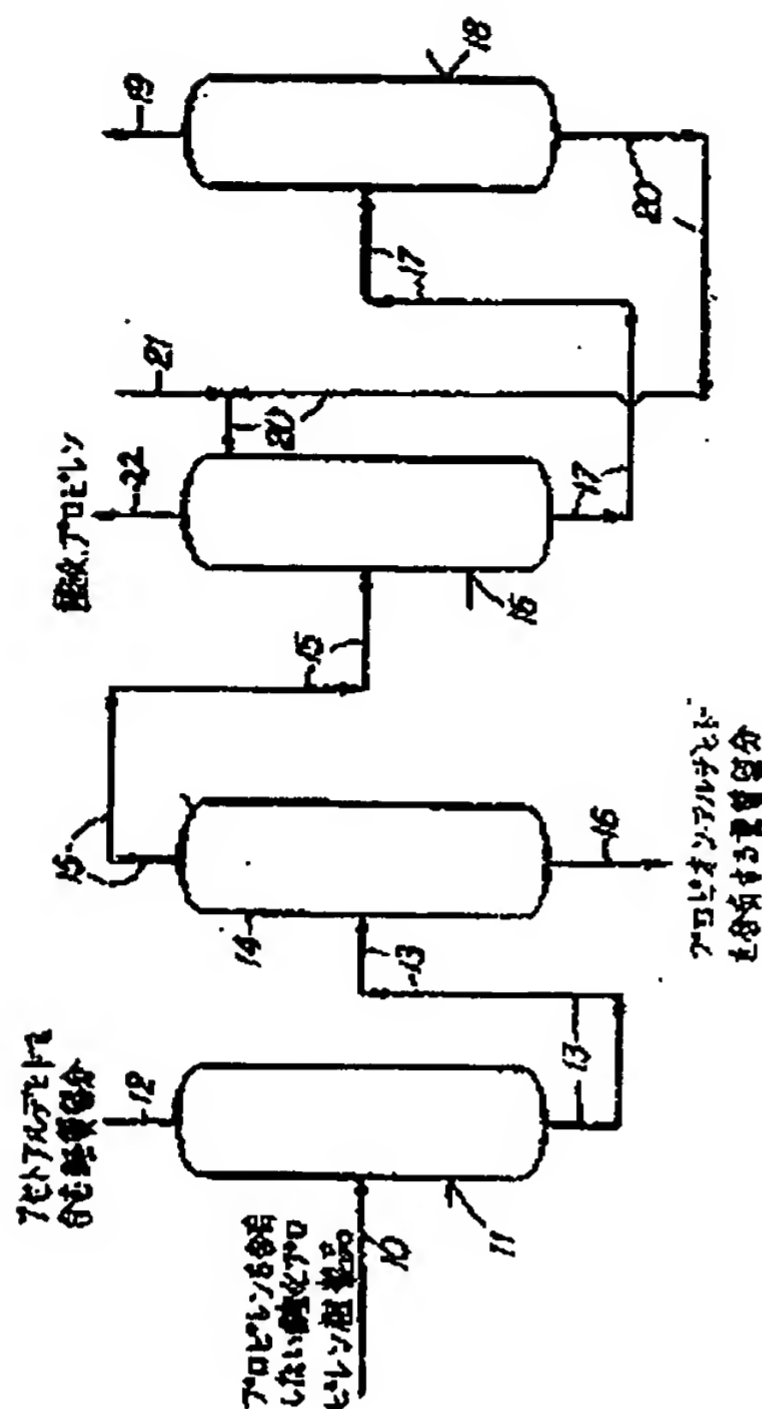
図面の簡単な説明

本図面は本発明による酸化プロピレンの精製フローシートである。図面中の各参照番号はそれぞれ次の意味を有する。

ノノ：第一分留塔、ノノ：第二分留塔、ノノ：抽出蒸留塔、ノノ：ストリッパ

代理人 弁理士 秋 沢 敏 光
他ノ名

Fig. 1



特開昭50- 83305(5)
6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者・考案者

氏名(発明者)
氏名
住所(発明者)
氏名
住所(発明者)
氏名
住所(発明者)
氏名

(2) 特許出願人・実用新案登録出願人

住所(出願人)
氏名(名称)
代表者
氏名
住所(出願人)
氏名(名称)
代表者
氏名

(3) 代理人

住所 東京都中央区日本橋本町2丁目36番地
氏名 (6724) 佐竹 幸
住所 同上
氏名 (6724) 井口 定雄
住所 同上
氏名 ()

昭 57 1.1

特許法第17条の2の規定による補正の掲載
昭和49年特許願第129608号(特開昭
50-83305号 昭和50年7月5日
発行公開特許公報50-834号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

Int.Cl.	特許 記録	序内整理番号
C07D301/32		7043 4C
303/04		7043 4C

- 特許手続補正書
- 昭和56年10月21日
- 特許庁長官 殿
1. 事件の表示
特願第49-第129608号
 2. 発明の名称
カインクニホク
酸化プロピレンの回収方法
 3. 補正をする者
事件との関係 出 願 人
住 所 (居所) アメリカ合衆国テキサス州77027,ヒューストン
ポーストオークブレースドライブ4550番
氏 名 (名称) オキシラン・コーポレーション
 4. 代 理 人
住 所 東京都中央区日本橋兜町2丁目38番地 太洋ビル
氏 名 (5792) 弁 理 士 秋 沢 政 光
 5. 補正の日付 昭和 年 月 日 (発送)
 6. 補正により増加する発明の数 な し
 7. 補正の対象 明細書(特許請求の範囲)
 8. 補正の内容 別紙の通り

補 正 の 内 容

1. 明細書中特許請求の範囲を下記の通り改める。
『(1)(イ)プロピレンを有機ヒドロパーオキシドで
亜触媒オキシ化して得られた酸化プロピレン、ア
セトアルデヒド、プロピオンアルデヒドその他酸
化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有す
る実質的にプロピレンを含有しない粗製酸化プロ
ピレン生成物をオー一分留帯に投入し、アセトアル
デヒドを含有するオー一分留帯塔頂部を留出させ、
酸化プロピレン、プロピオンアルデヒドおよび酸
化プロピレンより高い沸点を有する物質を含有す
るオー一分留帯塔底部を留出す工程および
(ロ) 次にオー一分留帯塔底部をオー二分留帯に投
入し、実質的にアルデヒド類および前記高沸点物
質を含有しない酸化プロピレンよりなるオー二分留
帯塔頂部を留出し、該高沸点物質を含有するオー
二分留帯塔底部を留出す工程よりなる前記粗製
酸化プロピレン生成物から高純度の酸化プロピレ
ンの回収法。』